

BEST AVAILABLE

(10)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-136308

(43)Date of publication of application : 11.06.1991

(51)Int.Cl.

H01G 4/12
H01G 4/12
// C04B 35/46
C04B 35/48

(21)Application number : 01-276797

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 23.10.1989

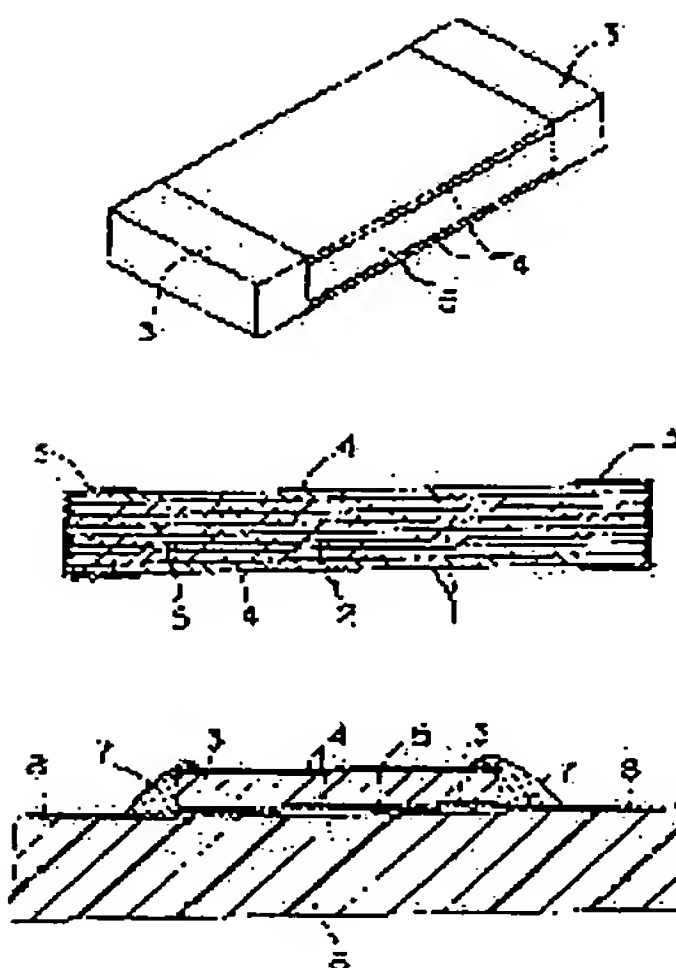
(72)Inventor : FUJIKAWA NOBUYOSHI
FUJIOKA YOSHIHIRO

(54) MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To restrain the generation of cracks in a surface mounting process and improve reliability, by making the thermal expansion coefficient of dielectric ceramic of at least the single surface side of a surface layer part smaller than the thermal expansion coefficient of dielectric ceramic of an inner layer part by a specified amount, and setting the thickness of the surface layer part to be of a specified value.

CONSTITUTION: A layer-built ceramic capacitor is unified in a body by alternately laminating a plurality of dielectric ceramic layers 1... and a plurality of inner electrode layers 2.... Terminal electrodes 3 are formed on both end portions. The thermal expansion coefficient of the dielectric ceramic of at least the single surface side of a surface layer part 4 is made smaller than that of the dielectric ceramic of an inner layer part 5 by the amount of $2-10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. The thickness of the surface layer part 5 is set to be 20-200 μm . Main component of the dielectric ceramic layers 1... is desirable to be titanate. In this case the ceramic in the surface layer part 4 is prepared so as to contain zirconate more than the ceramic in the inner layer part 5 by the amount of 5-15mol%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-136308

⑤ Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成3年(1991)6月11日
 H 01 G 4/12 3 4 9 7135-5E
 // C 04 B 35/46 3 5 8 7135-5E
 35/48 C 7412-4G
 D 7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 積層セラミックコンデンサ

⑮ 特 願 平1-276797

⑯ 出 願 平1(1989)10月23日

⑰ 発 明 者 藤 川 信 儀 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 藤 岡 芳 博 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

⑲ 出 願 人 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

⑳ 代 理 人 弁理士 松野 英彦

明 細 書

1. 発明の名称

積層セラミックコンデンサ

2. 特許請求の範囲

1. 複数の誘電体セラミック層と、複数の内部電極層とを交互に積層して一体化し、両端部に端子電極を形成した積層セラミックコンデンサに於いて、少なくとも片面側表面部の誘電体セラミックの熱膨張係数が内層部の誘電体セラミックの熱膨張係数より $2 \sim 10 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ だけ小さく且つ当該表面部の厚みが $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

2. 上記誘電体セラミック層がチタン酸塩を主成分とし、上記表面部のセラミックが内層部のセラミックよりジルコニウム酸塩を $5 \sim 15 \text{ mol } \%$ 多く含むことを特徴とする請求項1記載の積層セラミックコンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、積層セラミックコンデンサの改良に関する。

(従来の技術)

近時、電子部品としてチップ型積層セラミックコンデンサが大量に使用されるようになった。かかる積層セラミックコンデンサは、チタン酸バリウムやチタン酸ネオジウム等から成る厚さ $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の誘電体セラミック層と、銀パラジウムやニッケル等から成る厚さ $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の内部電極層とを交互に積層し、更にこの積層物の上下に内部層と同質の誘電体セラミックから成る厚さ $100 \sim 500 \mu\text{m}$ の保護層を接着して一体的に焼成した後、該積層焼結体の両端面に端子電極を焼付けして形成される。このようなチップ型積層セラミックコンデンサは、厚膜回路基板やプリント基板等に直接ハンダ付けされる表面実装部品として各方面で大量に使用されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、上記コンデンサに使用されるセラミック誘電体材料は、通常その抗折強度が $8 \sim 15 \text{ kg}$

$/\text{mm}^2$ と小さく、また熱膨張係数が $90 \sim 130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ と大きい為、表面実装工程で生じる熱応力や機械的応力更には熱衝撃等によりコンデンサにクラックを生じ、その信頼性の低下を招くことが多々あった。

(発明の目的)

本発明は、上記に鑑みなされたもので、表面実装工程でのクラックの発生を抑止し、コンデンサとしての信頼性を維持し得る新規な積層セラミックコンデンサを提供せんとするものである。

(課題を解決する為の手段)

上記目的を達成する本発明の積層セラミックコンデンサを添付図面に基づき説明する。第1図は本発明の積層セラミックコンデンサの一例を示す斜視図、第2図は同縦断面図、第3図は表面実装要領を示す図である。

即ち、本発明の積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体セラミック層1…と、複数の内部電極層2…とを交互に積層して一体化し、両端部に端子電極3を形成した積層セラミックコンデンサ

ックから構成することが望ましい。この場合は、上記表層部4のセラミックが内層部5のセラミックよりジルコニウム酸塩を $5 \sim 15 \text{ mol} \%$ 多く含むよう調製することにより、表層部4と内層部5との熱膨張係数の差を上記の如く設定することが出来る。而して、表層部4に於けるジルコニウム酸塩の過剰含有量が $5 \text{ mol} \%$ 未満の場合、上記熱膨張係数差が $2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ を下回り、逆に $15 \text{ mol} \%$ を超えると同熱膨張係数差が $10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ を上回ることになる。尚、ジルコニウム酸塩について表層部4が「…多く含む」と表現したのは、主体たる誘電体セラミックの原料中にジルコニウム酸塩が不可避免的に含まれている場合があること、また誘電体セラミックの一組成材料としてジルコニウム酸塩を後添加する場合もあることによる。このように、誘電体セラミックの一組成としてジルコニウム酸塩を添加すると、コンデンサとしての信頼強度も大となるので望ましく採用される。

(作用)

に於いて、少なくとも片面側表層部4の誘電体セラミックの熱膨張係数が内層部5の誘電体セラミックの熱膨張係数より $2 \sim 10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ だけ小さく且つ当該表層部4の厚みが $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

表層部4と内層部5との熱膨張係数差及び表層部4の厚みを上記の如く特定した理由は、熱膨張係数差が $2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 未満の場合或いは表層部4の厚みが $20 \mu\text{m}$ 未満の場合、表面実装工程で生じる熱応力、機械的応力更には熱衝撃を吸収し得るに十分な圧縮応力を表面に保有せず表面からクラックが生じ易くなり、一方熱膨張係数差が $10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ を超え或いは表層部4の厚みが $200 \mu\text{m}$ を超えた場合、内部の引っ張り応力が大きくなり過ぎて内部からクラックが生じ易くなるからである。

上記誘電体セラミック層1…を、主に、チタン酸バリウム、チタン酸ランタン、チタン酸カルシウム、チタン酸ネオジウム及びチタン酸マグネシウム等のチタン酸塩を主成分とする誘電体セラミ

上記構成の積層セラミックコンデンサは、表層部4の熱膨張係数が内層部5のそれより小さいので、焼結後の冷却過程で表層部4に圧縮応力が蓄積され残留する。而して、第3図に示す如く当該コンデンサを銅配線8されたガラスエポキシ等の基板6上にハンダ付7して実装する場合、実装過程で生じる熱応力、機械的応力更には熱衝撃

(基板に加わる曲げ応力やハンダ付けの際の熱負荷等による)等による引っ張り応力がハンダ7を介してコンデンサに作用するが、この引っ張り応力は上記圧縮応力により吸収され、その結果表層部4と内層部5との間にストレスが生じず、クラックの発生が未然に防止される。

上記熱膨張係数の特定された表層部4は、少なくとも片面側に形成されることを必須とするが、実際の実装工程では表裏の峻別が難しい為、又基板6上にハンダ7により固定されたコンデンサには固定面だけではなく上面にも一部引っ張り応力が作用する為、図に示す如く両面に形成することが望ましい。従って、表裏峻別が可能な場合に

は片面のみでも、この表層部4が基板面側になるよう実験することにより引っ張り応力の大半を吸収することが出来る。

(実施例)

次に実施例により本発明を更に詳述する。

(a) チタン酸バリウムを主成分とし、酸化ニオブ(Nb_2O_5) 1.5mol%と酸化剤とを含む誘電体材料粉末を、アルミナ玉石、水及び分散剤と共に磁製ボットに入れ、20時間回転させてスラリーを得た。

(b) 得られたスラリーに有機バインダー及び可塑剤を加えて混合後、ドクターブレード法により厚さ25 μm の内層部用グリーンシートを得た。

(c) このグリーンシートの両面に銀パラジウムペーストを印刷しこれらを20層積み重ね、更にこの積層物の上下に銀パラジウムペーストを印刷していないグリーンシートを3枚ずつ配置積層した。

(d) 上記誘電体材料粉末に、ジルコン酸カルシウム(CaZrO_3)及びジルコン酸バリウム(Ba

ZrO_3)粉末を加え、上記と同様に処理して表層部用グリーンシートを得た。

(e) この表層部用グリーンシートを(c)の積層物の両面に1~8枚ずつ配置積層し、これらを熱圧着した後所定の寸法に切断した。

(f) この熱圧着成形物をジルコニア板の上に載せて1200~1300℃で焼成し、3×1.5mm、厚さ0.5~0.8mmのチップコンデンサ用焼結体を得た。

(g) この焼結体をバレル研磨後、両端に銀ペーストを塗布し、800℃で焼付け、更にその表面にニッケルめっき及び錫めっきを施し端子電極を形成して積層セラミックコンデンサを得た。

(h) 表層部の厚み、 CaZrO_3 及び BaZrO_3 の添加量を変えたコンデンササンプルについて、表層部と内層部との熱膨張係数の差を測定算出し、また残留応力(表層部の圧縮応力、内層部の引っ張り応力)をFEM解析法により求めた。

(i) 上記コンデンサを銅配線されたガラスエポキシ基板上にハンダ付けし、該基板を間隔が80

mmの支持台上に載せ、基板の裏面より押圧してコンデンサにクラックが入るまでのたわみ変形量を求めた(日本電子機械工業会規格RC-3402に準拠)。

(j) 上記(f)の焼結体の研磨断面を実体顕微鏡(×40)で観察し、内部のクラックの有無を調べた。

表層部の厚み、 CaZrO_3 及び BaZrO_3 の添加量、表層部と内層部との熱膨張係数の差、残留応力、クラックが入るまでのたわみ変形量及び内部クラックの有無の観察結果を一括して第1表に示す。

(以下余白)

第 1 表

試 料 №	表層部のジルコニウム酸塩 の添加量 (mol%)		表層部 の厚み (μm)	表層部の熱膨 張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	表層部と内層部 との熱膨張係数 差($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	残留応力 (kg/mm^2)		クラックが 入るまでの 変形量(mm)	内部クラ ックの 有無
	CaZrO ₃	BaZrO ₃				表層部の 圧縮応力	内層部の 引張応力		
• 1	0	0	75	126	0	0	0	2.2	○
2	5	0	75	122	4	7.7	0.9	3.0	○
3	10	0	25	120	6	13.5	0.5	3.0	○
4	10	0	75	120	6	11.5	1.3	3.3	○
5	5	5	75	121	5	10.4	1.0	3.4	○
6	5	5	200	121	5	8.0	2.3	3.6	○
• 7	5	5	400	121	5	6.0	3.5	3.1	×
8	10	5	75	116	10	18.0	2.4	3.7	○
• 9	15	15	75	106	20	36.0	5.0	3.5	×

尚、• は本発明の範囲外を表す。内部クラックの有無の欄の“○”はクラックの発生がなかったことを、“×”はクラックの発生があったことを示す。亦、表層部と内層部との熱膨張係数の差は、(内層部の熱膨張係数) - (表層部の熱膨張係数) として算出した。

第1表に於いて、試料№2乃至6及び8は、いずれも表層部の圧縮圧力が大きい為、上記規格RC-3402の試験法によるクラックが入るまでの変形量が大きく、表面実装時の引っ張り応力に十分耐え得ることが理解される。また、内層部の引っ張り応力が小さく従って内部クラックが皆無である。これに対し、試料№1は、表層部と内層部との熱膨張係数に差がない為、表層部に圧縮応力が蓄積されず、従ってクラックが入るまでの変形量が小さく、表面実装の際の引っ張り応力によりクラックが発生する可能性がある。試料№7は、表層部の厚みが厚い為内層部の引っ張り応力が大となり、焼結体内部にクラックが発生した。更に、試料№9は、熱膨張係数の差が大きい為内層部の引っ張り応力が大となり試料№7と同様内部クラックが発生した。

尚、上記では表層部の熱膨張係数を小さくする手段として、表層部の誘電体セラミックにジルコニウム酸塩を添加する方法を採用したが、他の方法の採用を除外するものではない。

(発明の効果)

叙上の如く、本発明の積層セラミックコンデンサは、表層部の熱膨張係数が内層部のそれより小さいから、コンデンサの焼結形成後表層部に圧縮応力が蓄積残留し、この圧縮応力により表面実装時の引っ張り応力が吸収される。従って、表面実装時のクラックの発生が抑止され、コンデンサの信頼性が維持される。

亦、誘電体セラミックがチタン酸塩を主成分とする場合、表層部のセラミックにジルコニウム酸塩を適宜添加することにより上記熱膨張係数の調整が簡易になされ、上記優れた特性を有する積層セラミックコンデンサが確実に得られる。

このように特選すべき効果を有する本発明の実用価値は極めて大である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の積層セラミックコンデンサの一例を示す斜視図、第2図は同縦断面図、第3図は表面実装要領を示す図である。

(符号の説明)

特開平3-136308 (5)

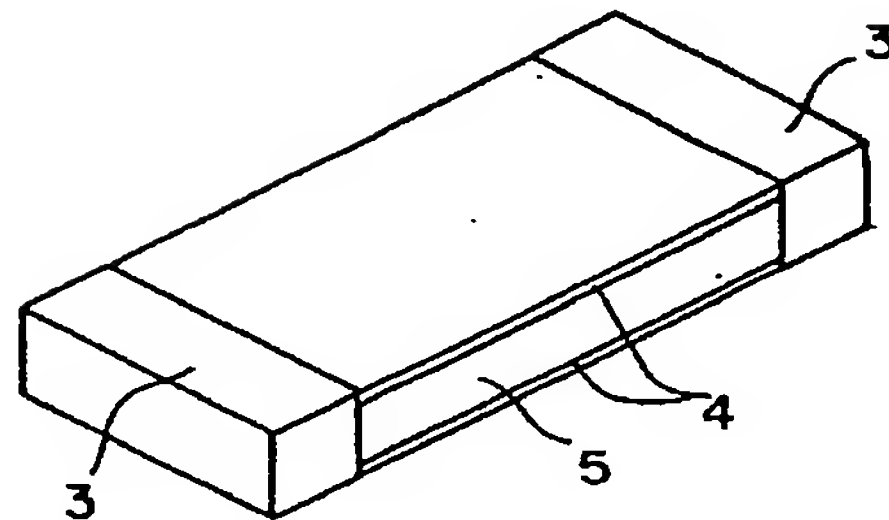
第 1 図

1…誘電体セラミック層、 2…内部電極層、
3…端子電極、 4…表層部、 5…内層部。

— 以上 —

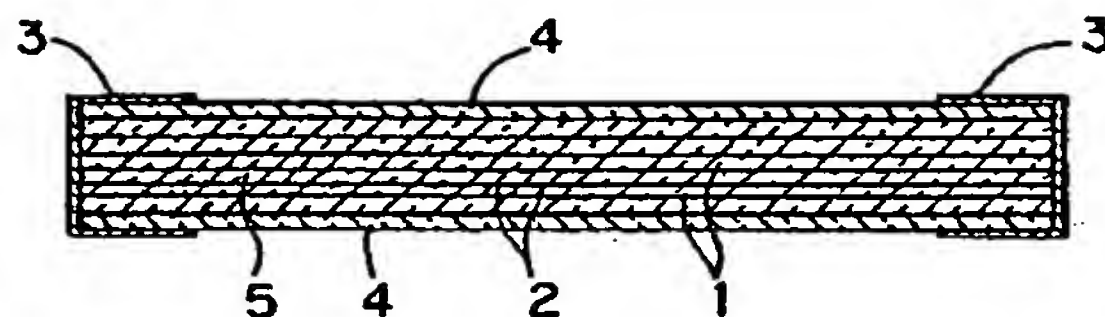
出願人 京セラ株式会社

代理人 弁理士(6235)松野英彦

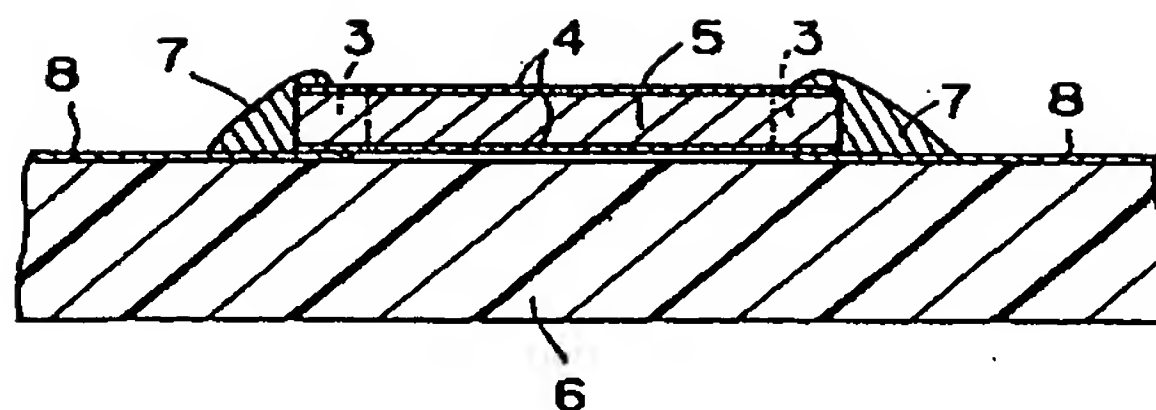


1…誘電体セラミック層、2…内部電極層、
3…端子電極、4…表層部、5…内層部

第 2 図



第 3 図



Japanese Patent Laid-open No. HEI 3-136308 A

Publication date : June 11, 1991

Applicant : Kyocera Corp.

Title : Multilayer ceramic capacitor

5

(a) Dielectric material powder that consists primarily of barium titanate and includes 1.5 mol% of niobium oxide (Nb_2O_5) and mineralizer was put in a porcelain pot with aluminum cobblestones, water, and dispersant. Slurry was
10 then obtained by rotating the pot for 20 hours.

(b) Into thus obtained slurry, organic binder and plasticizer were added and they were mixed. Green sheets for inner layer with a thickness of 25 μm were then
15 obtained from the mixture by the doctor blade method.

(c) Silver palladium paste was printed on both surfaces of each of the green sheets, and 20 green sheets were laminated. Furthermore, three green sheets without
20 printing silver palladium paste were each arranged and laminated on top and bottom of the laminated 20 green sheets.

(d) Calcium zirconate (CaZrO_3) and barium zirconate
25 (BaZrO_3) were added to the dielectric material powder in (a), and same processes of (b) and (c) were applied to obtain green sheets for surface layer.

(e) One to eight of thus obtained green sheets for surface
30 layer were arranged and laminated on both faces of the laminated sheets of (c). Thermocompression bonding was

applied to the whole laminated bodies, and they were cut in a predetermined scale.

(f) Thus obtained thermocompression bonded moldings were
5 put on a zirconia plate and sintered by a heat of 1200 to 1300°C. Sintered objects for chip capacitors were then obtained, with a size of 3×1.5 mm and a thickness of 0.5 to 0.8 mm.

10 (g) After performing barrel finishing on thus obtained sintered object, silver paste was applied on both edges of the object, printed by a heat of 800°C, and nickel plating and tin plating were applied on the surface of the object. Terminal electrode was thus formed to obtain a laminated
15 ceramic capacitor.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.